

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP5125272

Publication date: 1993-05-21

Inventor: FUJITA MASAYUKI; HONMA MICHIO;
WAKABAYASHI HIROSHI

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:


- International: C08G65/33; C08K5/57; C08L71/02; C08G65/06;
C08K5/08; C08L71/08; (IPC1-7): C08K5/57; C08L71/02

- European: C08G65/33; C08K5/57

Application number: JP19910288079 19911101

Priority number(s): JP19910288079 19911101

Also published as:

 EP0546310 (A) EP0546310 (A)

Report a data error here

Abstract of JP5125272

PURPOSE: To obtain a curable compsn. which cures quickly and is excellent in workability by compounding a specific oxypropylene polymer with a specific compd. as a curing catalyst.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. oxypropylene polymer which has a main chain having repeating units of formula I, at least one Si-contg. group having an OH or hydrolyzable group directly attached to an Si atom, a ratio of Mw/Mn of 1.8 or lower, and a number-average mol.wt. of 6,000 or higher is compounded with 0.01-10 pts.wt. compd. of formula II or III (wherein Q is a 1-20C monovalent hydrocarbon group; and Z is Q or an org. group which has a group capable of forming a coordinate bond with Sn) as a curing catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(18)日本特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-125272

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(81)Int.Cl. ³	識別記号	序内整理番号	FI	技術表示箇所
C 08 L 71/02	LQC	9187-4J		
C 08 K 5/57		7187-4J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全11頁)

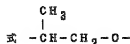
(21)出願番号	特願平3-288079	(71)出願人	00000941 触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成3年(1991)11月1日	(72)発明者	藤田 達幸 高砂市高砂町神浜町2番63号
		(72)発明者	本間 道英 高砂市高砂町神浜町2番63号
		(72)発明者	若林 宏 神戸市垂水区鶴子台2丁目8番B-102
		(74)代理人	弁理士 荒田 璋子 (外2名)

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【構成】

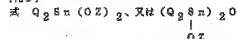
【化1】



重合主鎖が上式で示される繰り返し単位を含有し、水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であって、 M_w/M_n が1.8以下で数平均分子量が6,000以上であるオキシプロピレン重合体

(A)100重量部に対し、硬化触媒(B)として、

【化2】



(但し、Qは炭素数1~20の1価の炭化水素基、Zは炭素数1~20の1価の炭化水素基、又は自己内部に、 Sn に対し、配位結合を形成しうる官能性基を有する有

機基を表わす)で示される化合物を0.01~10重量部配合してなる硬化性組成物。

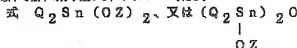
【効果】上記組成物は低粘度で作業性に優れ、速硬化性を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)重合主鎖が、



で示される繰り返し単位を含有し、水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であつて、 M_w/M_n が1.6以下で数平均分子量が8,000※



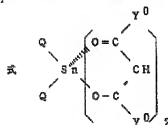
(但し、 Q は炭素数1~20の1価の炭化水素基、 Z は炭素数1~20の1価の炭化水素基、又は自己内部に、 S_n に対し、配位結合を形成しうる官能性基を有する有機基を表わす)で示される化合物を0.01~10重量部配合してなる硬化性組成物。

【請求項2】(A)成分の重合体の M_w/M_n が1.5以下である請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】(A)成分の重合体の数平均分子量が8,000~80,000である請求項1または2に記載の硬化性組成物。

【請求項4】(B)成分の硬化性触媒が、

【化3】



(式中、 Q は炭素数1~20の1価の炭化水素基、 Y^0 は炭素数1~8の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、シアノアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、シアノアルコキシ基およびアミノ基よりなる群から選ばれた基で、同じであってもよく、異なってもよい)で示される請求項1~3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

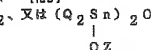
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基であつて、シロキサン結合を形成し得る基(以下、「反応性ケイ素基」という)を含有するオキシプロピレン重合

※0以上であるオキシプロピレン重合体100重量部に対し、

10 (B)硬化性触媒として、

【化2】



体、及び特定の有機錯化合物を含有する新規な硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】従来より、反応性ケイ素基を有するオキシプロピレン重合体、及び特定の有機錯化合物を含有する室温硬化性組成物が知られている(特開昭61-141761号公報参照)。

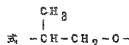
【0003】また最近、分子重分布の狭いオキシプロピレン重合体が得られることが報告されている。本発明者らは、主鎖を構成するための重合体として分子重分布の狭い反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体を用いるとともに、該重合体に特定の有機錯化合物を配合してなる硬化性組成物を硬化させると、分子重分布の広い反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体を使用した場合と比べ、重合体の硬化速度が著しく向上することを見出し、本発明に至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の硬化性組成物は、(A)重合主鎖が、

【0005】

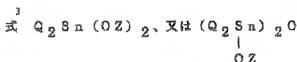
【化4】



【0006】で示される繰り返し単位を含有し、反応性ケイ素基を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であつて、 M_w/M_n が1.6以下で数平均分子量が8,000以上であるオキシプロピレン重合体100重量部(以下、単に「部」という)に対し、(B)硬化性触媒として、

【0007】

【化5】

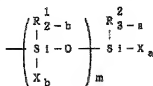


【0008】(但し、Qは炭素数1~20の1価の炭化水素基、Zは炭素数1~20の1価の炭化水素基、又は自己内部に、Snに対し、配位結合を形成しうる官能性基を有する有機基を表す)で示される化合物(以下、単に「硬化触媒」という)を0.01~10重量配合してなるものである。

【0009】本発明でいう反応性ケイ素基は特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えば、下記一般式【化6】で表わされる基が挙げられる。

【0010】

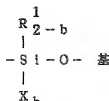
【化6】



【0011】【式中、R¹およびR²は、いずれも炭素数1~20のアシル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基または(R¹)、Si-Oで示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹またはR²が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここでR¹は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個のR¹は同一であってもよく、異なってもよい。Xは水酸基または加水分解性基を示し、Xが2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2または3を、bは0、1または2をそれぞれ示す。また、mは0

【0012】

【化7】



【0013】におけるbは異なってもよい。mは0~19の整数を示す。但し、a+Σb≧1を満足するものとする。上記Xで示される加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的に、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、

水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましいが、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという観点からメトキシ基等のアルコキシ基が特に好ましい。

10 【0014】この加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~3個結合することができ、(a+Σb)は1~5であるのが好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上存在する場合には、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

【0015】反応性ケイ素基中に、ケイ素原子は1個あってもよく、2個以上あってもよいが、シロキサン結合等によりケイ素原子の連結された反応性ケイ素基の場合には、20個程度あってもよい。

【0016】なお、下記一般式【化8】で表わされる反応性ケイ素基が、入手容易の点から好ましい。

【0017】

【化8】



【0018】(式中、R²、X、aは前記と同じ。)また、上記一般式【化8】におけるR²およびR²の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアルキル基、R¹がメチル基やフェニル基などである(R¹)、Si-Oで示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。R¹、R²、R¹としてはメチル基が特に好ましい。

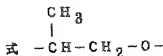
【0019】反応性ケイ素基はオキシプロピレン重合体1分子中に少なくとも1個、好ましくは1、1~5個存在するのがよい。重合体1分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不充分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。

【0020】反応性ケイ素基はオキシプロピレン重合体分子鎖の末端に存在してもよく、内部に存在してもよい。反応性ケイ素基が分子鎖の末端に存在すると、最終的に形成される硬化物に含まれるオキシプロピレン重合体成分の有効官能基量が多くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

【0021】本発明の重合体における重合主鎖を構成するオキシプロピレン重合体は、

[0022]

* * [化9]



【0023】で示される繰り返し単位を含有するものである。このオキシプロピレン重合体は、直鎖状であっても分枝状であってもよく、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、他の單量体単位等が含まれていてもよいが、上式〔化9〕に表される單量体単位が、重合体中に50重量%以上、好ましくは80重量%以上存在することが好ましい。

【0024】本発明の(A)成分である反応性ケイ素基を有するオキシプロピレン重合体は、官能基を有するオキシプロピレン重合体に反応性ケイ素基を導入することによって得るのが好ましい。

【0025】高分子量で分子量分布が狭く、官能基を有するオキシプロピレン重合体は、オキシプロピレンの通常の重合法(苛性アルカリを用いるアニオン重合法)やこの重合体を原料とした鎖延長反応方法によって得ることはきわめて困難であるが、特殊な重合法である特開昭61-197831号、特開昭61-215822号、特開昭61-216823号、特開昭61-218632号、特公昭48-27250号及び特公昭59-15338号などに記載された方法によって得ることができる。前、反応性ケイ素基を導入すると、分子量分布は導入前の重合体に比較して広がる傾向にあるので、導入前の重合体の分子量分布はできるだけ狭いことが好ましい。

【0026】反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば、以下の方法が挙げられる。

【0027】(1)末端に水酸基等の官能基を有するオキシプロピレン重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させ、次いで、得られた反応生成物に加水分解性基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

【0028】(2)末端に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基(以下、Y官能基という)を有するオキシプロピレン重合体に、このY官能基に対して反応性を示す官能基(以下、Y'官能基という)及び反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

【0029】このY'官能基を有するケイ素化合物としては、 γ -[2-アミノエチル]アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -[2-アミノエチル]アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのようなアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのようなメルカ

プト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -[3,4-エポキシシクロヘキシル]エチルトリメトキシシランなどのようなエポキシシラン類；ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどのようなビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどのような塩素原子含有シラン類； γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランなどのようなイソシアネート含有シラン類；メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシランなどのようなハイドロシラン類などが具体的に例示されるが、これらに限定されるものではない。

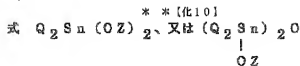
【0030】以上の方法のなかで、(1)の方法、または(2)のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法、が好ましい。

【0031】反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体(A)の数平均分子量(Mn)としては、6,000以上のものが有効に使用されうるが、好ましくは6,000~80,000の数平均分子量を有するものがよい。使用する重合体(A)の数平均分子量が8,000未満であれば硬化速度の改善効果が小さく、80,000を超えれば粘度などの実用性において問題が起こり易くなる。

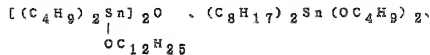
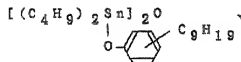
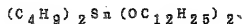
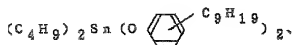
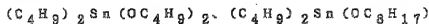
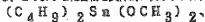
【0032】さらに、このオキシプロピレン重合体においては、重量平均分子量と数平均分子量との比(Mw/Mn)が1.6以下であり、極めて分子量分布が狭い(単分散性が大きい)。Mw/Mnの値は好ましくは1.5以下であり、さらに好ましくは1.4以下である。分子量分布は、各種の方法で測定可能であるが、通常ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法での測定が一般的である。このように数平均分子量が大きいにもかかわらず分子量分布が狭いので、本発明の組成物は、硬化前においては粘度が低く取扱いが容易であり、硬化時良好な硬化性を示し硬化後においては良好なゴム弾性率を示す。

【0033】前記有機重合体(A)における加水分解性ケイ素基が水の存在下で加水分解を受け、これにより該重合体(A)は縮合反応を起こして架橋硬化するものであるが、本発明で用いられる硬化触媒(B)は、この重合体(A)の硬化を極めて顕著に促進させるものである。前記硬化触媒(B)としては、

[0034]



[0035] (Q及びZは前記に同じ)の構造のものが ※ [0036]
用いられる。このような化合物を具体的に例示すれば、※ [化11]



[0037]

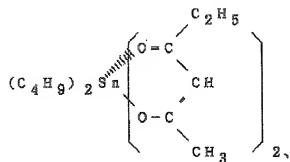
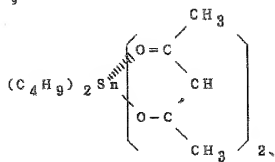
30 [化12]

(6)

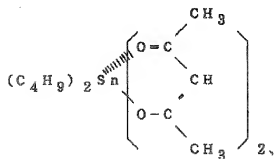
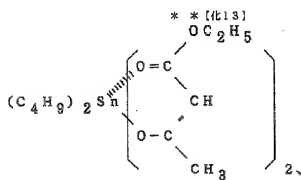
特開平5-125272

10

9

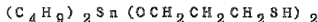
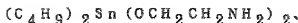
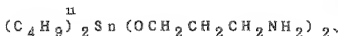


[0038]



[0038]

[化14]



〔0040〕等があげられるが、これらに限定されるものではない。

〔0041〕前記のごとき硬化触媒(B)は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。これらの硬化触媒(B)の使用量は、(A)成分である反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部に対し0.01~10部であるが、好ましくは0.1~5部である。0.01部未満であれば実用レベルの硬化速度が得られず、10部を超えるとコスト高などの問題が生じる。

〔0042〕本発明に用いる硬化触媒(B)は、従来から用いられている有機錫系化合物と比較して速硬化性を顕著に促し、かつアルキルチタネート系化合物を触媒として用いた場合のように着色するという問題がなく、さらに生産性だけでなく外観の点でも優れた硬化触媒といえる。

〔0043〕上記(A)成分および(B)成分を含有する本発明の硬化性組成物の硬化速度は著しく速く、室温で大気中に放置すれば数分ないし1時間で表面より硬化が進みタックフリーになる。さらに数日放置すれば、内部硬化が進行し強固なゴム状態性が得られる。しかも、この硬化性組成物は、優れた耐熱性、耐酸性を有している。

〔0044〕反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体は、種々の充填剤を導入する事により変性しうる。充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレーム、クレーム、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛、水添ヒマシ油およびシラスパールなどの如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤が例示される。

〔0045〕これら充填剤で強度の高い硬化組成物を得たい場合には、主にフュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理済微細炭酸カルシウム、焼成クレーム、クレーム、および活性亜鉛などから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基含有オキ

シプロピレン重合体100部に対し、1~100部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低粘度で伸びが大である硬化組成物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスパールなどから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部に対し5~200部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

〔0046〕本発明の硬化性組成物においては、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりするのでより有効である。この可塑剤としては、ジノキチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどの如きフタル酸エステル類；アジピン酸ジノキチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの如き脂肪族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンジエート、ペンタエリスリトールエステルなどの如きグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリノール酸メチルなどの如き脂肪族エステル類；リン酸トリカレシ、リン酸トリノキチル、リン酸オクチルジフェニルなどの如きリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンジルなどの如きエポキシ可塑剤類；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑剤；ポリブレンジグリコールやその誘導体などのポリエーテル類；ポリ-α-メチルステレン、ポリステレンなどのポリステレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、塩素化パラフィン類などの可塑剤が単独または2種類以上の混合物の形で任意に使用できる。可塑剤量は、反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部に対し、100部以下の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

〔0047〕本発明の硬化性組成物の調製法には特に限定はなく、例えば上記した成分を配合し、ミキサーやロ

20

30

40

50

ールやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の手法が採用される。また、これら成分を適当に組合せることにより、1液型や2液型の配合物をつくり使用することもできる。

【0048】本発明の硬化性組成物は、大気中に暴露されると水分の作用により、三次元的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと速やかに硬化する。

【0049】本発明の硬化性組成物を使用するに際しては、更に、必要に応じて、他の硬化触媒（例えば、ラリルアミン、オクチル硫黄など）、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖終止剤、リン系連鎖化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などの各種添加剤を適宜添加することが可能である。

【0050】本発明の硬化性組成物は、粘着剤、シーラントだけでなく、接着剤、型取剤、防曇材、発泡材料、塗料、吹付材等にも使用できる。

【0051】

【発明の効果】本発明により、硬化速度が非常に速い硬化性組成物が得られた。

【0052】

【実施例】以下、実施例を挙げて具体的に述べる。

【0053】合成例1

1. 5リットル耐圧ガラス製反応容器に分子重15,000のポリオキシプロピレントリオール ($M_w/M_n=1.38$ 、粘度89ポイズ) 401g (0.081当量) を仕込み、窒素雰囲気下にした。

【0054】137℃で、滴下漏斗からナトリウムメトキシの2.8%メタノール溶液19.1g (0.099当量) を滴下し、5時間反応させた後、減圧脱揮した。窒素雰囲気下にもどし塩化アリル9.0g (0.118当量) を滴下し、1.5時間反応させた後、さらにナトリウムメトキシの2.8%メタノール溶液5.8g (0.029当量) と塩化アリル2.7g (0.035当量) を用いてアル化をおこなった。

【0055】この反応物をヘキサンに溶かしケイ酸アルミニウムで吸着処理した後、ヘキサンを減圧除去すると311gの黄色透明なポリマーが得られた (粘度68ポイズ)。

【0056】このポリマー270g (0.085当量) を耐圧ガラス製反応容器に仕込み、窒素雰囲気下にした。塩化白金酸の触媒溶液 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 2.5g をイソプロピルアルコール500g に溶かした溶液) 0.075ml を添加後、30分撹拌した。ジメトキシメチルシラン6.24g (0.059当量) を滴

下漏斗より加え、90℃で4時間反応させた後、脱揮すると280gの黄色透明なポリマーが得られた。

【0057】合成例2

撹拌機付きフラスコに数平均分子量15,000のポリオキシプロピレントリオール ($M_w/M_n=1.38$ 、粘度89ポイズ) 220g (0.0447当量) とジメトキシメチルシラン0.02g を仕込み、窒素雰囲気下でアイソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン8.45g (0.0447当量) を量入して滴下した。

10 滴下終了後、75℃で1.5時間反応させた。IRスペクトルを測定し、2280 cm^{-1} 付近のNCO吸収の消失と1730 cm^{-1} 付近のC=O吸収の生成を確認した後、反応を終了させた。213gの無色透明のポリマーが得られた。

【0058】比較合成例1

数平均分子量が3,000のポリオキシプロピレングリコール420gと数平均分子量が3,000のポリオキシプロピレントリオール80gとを、窒素置換された耐圧ガラス製反応容器に仕込んだ。水酸化ナトリウム40gを加え、80℃で13時間反応させた後、プロセメルメタン19gを80℃で10時間反応させた (得られたポリマーの M_w/M_n は2.1であり、粘度は385ポイズであった。)

【0059】続いて、塩化アリル15gを加え38時間反応をおこなった。反応終了後、減圧にして揮発物質を除去した。

【0060】内容物をビーカーにとり出しヘキサンに溶かした。ケイ酸アルミニウムで吸着処理した後、ヘキサンを減圧除去した。

30 【0061】このポリマー500gを窒素置換された反応容器に仕込み、塩化白金酸の触媒溶液 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 2.5g をイソプロピルアルコール500g に溶かした溶液) 0.03g を添加した後、ジメトキシメチルシラン12gを加えて80℃で4時間反応させた。反応終了後、減圧にして揮発物質を除去すると淡黄色透明なポリマーが550g得られた。

【0062】合成例1、2および比較合成例1で得られたポリマーの粘度をB型粘度計 (BMタイプローターN 0.4, 12rpm) を用いて、23℃で測定した。また、各ポリマーの数平均分子量 (M_n) と分子量分布 (M_w/M_n) をGPCにより分析した。GPCは、ポリスチレンゲル (東ソー株式会社製) を充填したカラムに溶出溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、オープン温度40℃で分析した。その結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

重合体	粘度 (ポイズ)	数平均分子量 (M_n)	分子量分布 (M_w/M_n)
合成例1	88	1.8×10^4	1.5
合成例2	150	1.7×10^4	1.4
比較合成 例1	380	1.8×10^4	2.3

【0064】実施例1～10及び比較例1～4

合成例1、合成例2あるいは比較合成例1で得られたポリマー100部に対し、炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名:CCR)150部、可塑剤としてジオクチルフタレート80部、二酸化チタン30部を加えて三本ペイントロールで混練し、その後、表2に示すように、硬化触媒(B)としてジブチルスズビスアセトアセトナート、ジブチルスズジメトキシドあるいはジブチルスズビスノニルフェノキシドを1、5部もしくは3部添加し、均一に混練して、硬化性組成物を得た。

【0065】得られた組成物の硬化速度を調べるため、

JIS A 5758に従ってタックフリータイムを測定した。結果を表2に併記する。

【0066】比較例5～8

合成例1で得られたポリマーに、硬化触媒(B)の代わりにジオクチル酸スズ、ジブチルスズジラウレートを用いた以外は、上記実施例と同様にして硬化性組成物を得た。

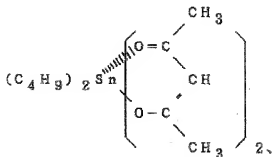

【0067】得られた組成物のタックフリータイムを実施例と同様にして測定した。結果を表2に併記する。

【0068】

【表2】

	ポリマー の種類	硬 化 触 媒		クックフリータイム min
		種 類	部 数	
実施例 1	合成例 1 のポリマ ー	ジブチルスズビス アセチルアセ トナート * 1	1. 5	5 0
実施例 2			3	2 0
実施例 3	合成例 1 のポリマ ー	ジブチルスズジ メトキシサイド * 2	1. 5	4 0
実施例 4			3	1 5
実施例 5	合成例 1 のポリマ ー	ジブチルスズビス ノニルフェノ キシサイド * 3	1. 5	6 0
実施例 6			3	3 0
実施例 7	合成例 2 のポリマ ー	ジブチルスズ ビスアセチル アセトナート	1. 5	4 5
実施例 8			3	2 0
実施例 9	合成例 2 のポリマ ー	ジブチルスズビス ノニルフェノ キシサイド	1. 5	5 5
実施例 10			3	2 5
比較例 1	比較合成 例 1 のポリ マー	ジブチルスズ ビスアセチル アセトナート	1. 5	1 5 0
比較例 2			3	7 5
比較例 3	比較合成 例 1 のポリ マー	ジブチルスズビス ノニルフェノ キシサイド	1. 5	2 0 0
比較例 4			3	9 0
比較例 5	合成例 1 のポリマ ー	ジオクチル酸 スズ * 4	1. 5	7 2 0 以上
比較例 6			3	7 2 0 以上
比較例 7	合成例 1 のポリマ ー	ジブチルスズ ジラウレート * 5	1. 5	4 8 0
比較例 8			3	2 1 0

* 1

* 2 (C₄H₉)₂ Sn (OCH₃)₂* 3 (C₄H₉)₂ Sn (O  C₈H₁₉)₂* 4 Sn (OCC(=O)C₇H₁₅)₂* 5 (C₄H₉)₂ Sn (OCC(=O)C₁₁H₂₃)₂

[0070] 表2から明らかなように、分子量分布が狭い重合体を用いると、分子量分布の広い重合体を用いた場合に比較して、硬化速度が飛躍的に向上する。

[0071] また、本発明に用いる硬化触媒(B)は、従来から用いられている有機錫系化合物と比較して、重合体(A)の硬化活性を顕著に促す。